

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018832

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-006715  
Filing date: 14 January 2004 (14.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日            2004年 1月14日  
Date of Application:

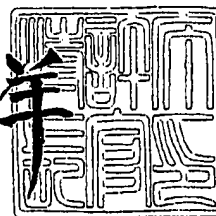
出願番号            特願2004-006715  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [JP 2004-006715]

出願人            日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社  
Applicant(s):

2005年 2月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号    出証特2005-3011439

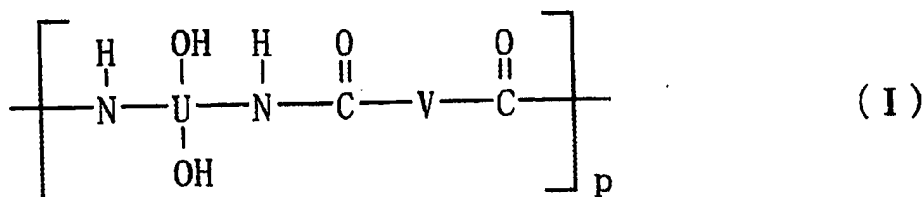
【書類名】 特許願  
【整理番号】 15007370  
【提出日】 平成16年 1月14日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 9/028  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロ  
                                システムズ株式会社 山崎開発センタ内  
    【氏名】 大江 匡之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロ  
                                システムズ株式会社 山崎開発センタ内  
    【氏名】 小松 博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロ  
                                システムズ株式会社 山崎開発センタ内  
    【氏名】 津丸 佳子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロ  
                                システムズ株式会社 山崎開発センタ内  
    【氏名】 川崎 大  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロ  
                                システムズ株式会社 山崎開発センタ内  
    【氏名】 加藤 幸治  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロ  
                                システムズ株式会社 山崎開発センタ内  
    【氏名】 上野 巧  
【特許出願人】  
    【識別番号】 398008295  
    【氏名又は名称】 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社  
    【代表者】 内村 俊一郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 055804  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

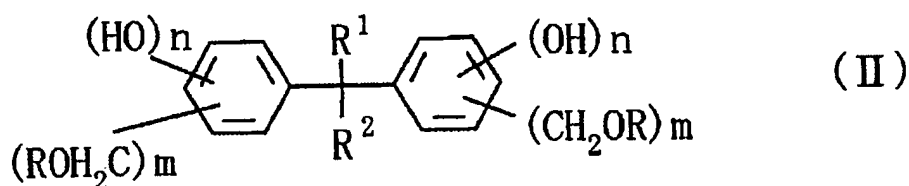
(a) 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するポリアミド、(b) 光により酸を発生する化合物、並びに、(c) 一般式(II)

【化 2】



(式中、m及びnは各々独立に1か2の整数であり、Rは各々独立に水素、アルキル基又はアシル基であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は各々独立に炭素数1～3のフルオロアルキル基を示す。) で表される化合物を含有してなる感光性重合体組成物。

【請求項 2】

一般式(II)で表される化合物が、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである請求項1記載の感光性重合体組成物。

【請求項 3】

一般式(II)で表される化合物が、2, 2-ビス [3, 5-ビス (メトキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである請求項1記載の感光性重合体組成物。

【請求項 4】

(a) 成分100重量部に対して、(b) 成分5～100重量部、(c) 成分1～30重量部を含有する請求項1～3の何れかに記載の感光性重合体組成物。

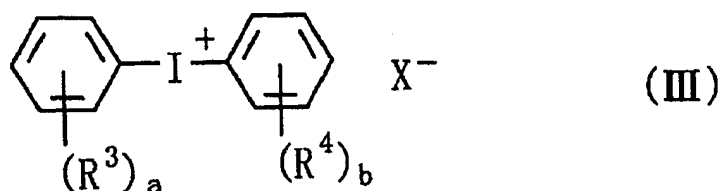
【請求項 5】

さらに(d) アルカリ水溶液に対する(a) 成分の溶解性を低下させる化合物を含有する請求項1～4の何れかに記載の感光性重合体組成物。

## 【請求項 6】

(d) 成分が、一般式 (III)

【化 3】



(式中、 $\text{X}^-$  は対陰イオンを示し、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は各々独立にアルキル基、アルケニル基を示し、 $a$  及び  $b$  は各々独立に 0～5 の整数である) で表されるジアリールヨードニウム塩を含む請求項 5 記載の感光性重合体組成物。

## 【請求項 7】

(a) 成分 100 重量部に対して、(b) 成分 5～100 重量部、(c) 成分 1～30 重量部、(d) 成分 0.01～15 重量部を配合する請求項 5 又は 6 記載の感光性重合体組成物。

## 【請求項 8】

請求項 1～7 の何れかに記載の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造方法。

## 【請求項 9】

露光する工程において使用する光源が、i 線である請求項 8 記載のパターンの製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 8 又は 9 記載の製造方法により得られるパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性重合体組成物、パターンの製造法及び電子部品

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性重合体組成物、この組成物を用いたパターンの製造法及び電子部品に関し、さらに詳しくは、加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポリベンゾオキサゾール系耐熱性高分子となるポジ型で耐熱性の感光性重合体組成物、この組成物を用いたパターンの製造方法及び電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子の表面保護膜又は層間絶縁膜としては、耐熱性、機械特性及び電気特性に優れ、また、膜形成が容易であり、表面を平坦化できる等の利点から、ポリイミドが幅広く使用されている。

ポリイミドを表面保護膜又は層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主にポジ型のフォトリソストを用いるエッチングプロセスによって行われている。しかし、工程にはフォトリソストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

【0003】

感光性ポリイミド組成物に関しては、1. エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物（特公昭52-30207号公報等）、2. ポリアミド酸に化学線の照射により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物（特公平3-36861号公報等）などが知られ、用いられている。

【0004】

感光性ポリイミド組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを介して活性光線を照射し、露光部を現像液で除去し、パターンを形成する。

上記1及び2の組成物は、現像液に有機溶剤を使用するネガ型である。有機溶剤の現像液は、廃液処理の際の環境への負荷が大きく、近年環境への配慮から、廃現像液の処理の容易な水性現像液で現像可能な感光性耐熱材料が求められている。また、ポジ型のフォトリソストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性ポリイミドに切り替えるためには、露光装置のマスクや現像設備の変更が必要となる。上記1、2の組成物は以上述べたような問題点がある。

【0005】

一方、ポジ型感光性ポリイミドとしては、3. o-ニトロベンジル基をエステル結合により導入したポリイミド前駆体（特開昭60-37550号公報）、4. フェノール性水酸基を含むポリアミド酸エステルとo-ジアゾキノ化合物を含む組成物（特開平4-204945号公報）等が知られている。また、ポジ型の耐熱性材料として、ポリイミドと同等の、耐熱性、機械特性、電気特性を有するポリベンゾオキサゾールを使用した感光材料、5. ポリベンゾオキサゾール前駆体とo-ジアゾキノ化合物を含む組成物（特開昭64-6947号公報、特開平9-302221号公報等）も知られている。

【0006】

しかし、上記3は感光する波長が主に300nm以下であるため、感度が低く、特に最近使用されているi線ステッパ（365nmの単波長光）等では使用が困難であるという問題がある。上記4、5の組成物は、上記3の前駆体より感度はよいが、十分ではないという問題がある。これに対し、感度を向上させるためにフェノール2核体などを添加した組成物（特開平9-302221号公報）が知られている。しかし、フェノール2核体を添加すると、現像後の熱硬化過程においてフェノール化合物の融解によりパターンが変形を起こし易く、解像度の低下等が起こる。このように、十分な感度を有しかつ現像後の熱硬化過程でパターンの変形を起こさないような組成物を提供することは困難であった。

## 【0007】

【特許文献1】特公昭52-30207号公報

【特許文献2】特公平3-36861号公報

【特許文献3】特開昭60-37550号公報

【特許文献4】特開平4-204945号公報

【特許文献5】特開昭64-6947号公報

【特許文献6】特開平9-302221号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は前記した、従来技術の問題点を克服するものである。

すなわち、本発明は、感度がf高く、パターンに優れ、さらに硬化工程においてパターンの変形が起こらない、良好なポジ型の感光性重合体組成物を提供するものである。

また、本発明は、前記の組成物の使用により、解像度が高く、良好な形状のパターンが得られるパターンの製造法を提供するものである。

さらに本発明は、良好な形状の精密なパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供するものである。

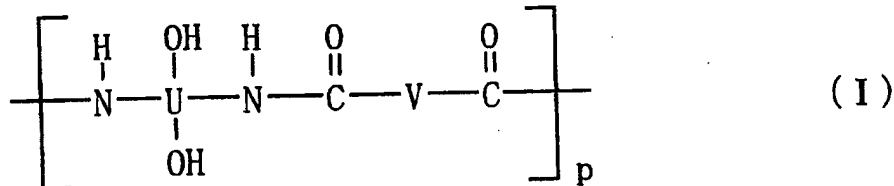
## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、次のものに関する。

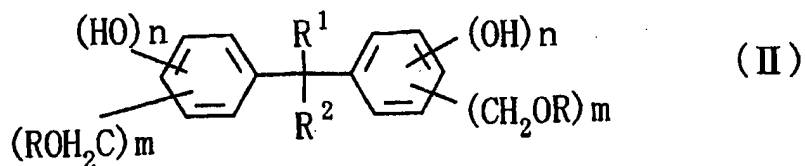
## 1. (a) 一般式 (I)

## 【化1】



(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するポリアミド、(b) 光により酸を発生する化合物、並びに、(c) 一般式 (II)

## 【化2】



(式中、m及びnは各々独立に1か2の整数であり、Rは各々独立に水素、アルキル基又はアシル基であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立に炭素数1〜3のフルオロアルキル基を示す。) で表される化合物を含有してなる感光性重合体組成物。

## 【0010】

2. 一般式 (II) で表される化合物が、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである前記1記載の感光性重合体組成物。

3. 一般式 (II) で表される化合物が、2, 2-ビス [3, 5-ビス (メトキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンである

る前記 1 記載の感光性重合体組成物。

【0011】

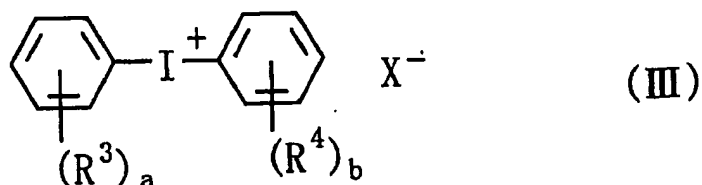
4. (a) 成分 100 重量部に対して、(b) 成分 5～100 重量部、(c) 成分 1～30 重量部を含有する前記 1～3 の何れかに記載の感光性重合体組成物。

5. さらに (d) アルカリ水溶液に対する (a) 成分の溶解性を低下させる化合物を含有する前記 1～4 の何れかに記載の感光性重合体組成物。

【0012】

6. (d) 成分が、一般式 (III)

【化 3】



(式中、X<sup>-</sup> は対陰イオンを示し、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は各々独立にアルキル基、アルケニル基を示し、a 及び b は各々独立に 0～5 の整数である) で表されるジアリールヨードニウム塩を含む前記 5 記載の感光性重合体組成物。

【0013】

7. (a) 成分 100 重量部に対して、(b) 成分 5～100 重量部、(c) 成分 1～30 重量部、(d) 成分 0.01～15 重量部を配合する請求項 5 又は 6 記載の感光性重合体組成物。

8. 前記 1～7 の何れかに記載の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造方法。

9. 露光する工程において使用する光源が、i 線である前記 8 記載のパターンの製造方法。

10. 前記 8 又は 9 記載の製造方法により得られるパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品。

【発明の効果】

【0014】

本発明の感光性重合体組成物は、感度が高く、解像度が高く、パターンの形状や未露光部の残膜率も良好である。さらに、本発明で形成されるパターンは、現像後の熱効果過程においてパターン形状の変形を起こさず、また耐熱性にも優れるものである。

また、本発明のパターンの製造方法によれば、前記の、感度が高い組成物の使用により、解像度が高く、良好な形状のパターンが得られる。

また、本発明の電子部品は、良好な形状のポリベンゾオキサゾールのパターンを表面保護膜または層間絶縁膜として有することにより、信頼性が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明における前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する成分 (a) は、一般にアルカリ水溶液可溶性のフェノール性水酸基含有ポリアミドである。なお、ここでアルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液等のアルカリ性の溶液である。一般式 (I) で表される、ヒドロキシ基を含有するアミドユニットは、最終的には硬化時の脱水閉環により、耐熱性、機械特性、電気特性に優れるオキサゾール体に変換されうる。

【0016】

本発明で用いる一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するポリアミドは、前記繰り返し単位を有していればよいが、ポリアミドのアルカリ水溶液に対する可溶性は、フェノ

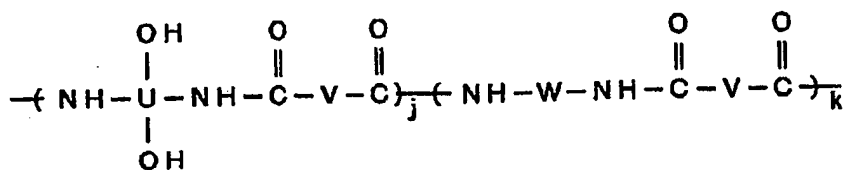


ール性水酸基に由来するため、ヒドロキシ基を含有するアミドユニットが、ある割合以上含まれていることが好ましい。

【0017】

即ち、次式

【化4】



(式中、Uは4価の有機基を示し、VとWは2価の有機基を示す。なお、Wは、 $-\text{U}(\text{OH})_2-$ とは異なる2価の有機基である。jとkは、モル分率を示し、jとkの和は100モル%であり、jが60～100モル%、kが40～0モル%である)で表されるポリアミドであることが好ましい。ここで、式中のjとkのモル分率は、j=80～100モル%、k=20～0モル%であることが好ましい。両繰返し単位の順番は無論、ランダムでも規則的であってもよい。

【0018】

(a) 成分の分子量は、重量平均分子量で3,000～200,000が好ましく、5,000～100,000がより好ましい。ここで、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線より換算して得た値である。

【0019】

本発明において、一般式(I)で表される繰返し単位を有するポリアミドは、一般的にジカルボン酸誘導体とヒドロキシ基含有ジアミン類とから合成できる。具体的には、ジカルボン酸誘導体をジハライド誘導体に変換後、前記ジアミン類との反応を行うことにより合成できる。ジハライド誘導体としては、ジクロリド誘導体が好ましい。

【0020】

ジクロリド誘導体は、ジカルボン酸誘導体にハロゲン化剤を作用させて合成できる。ハロゲン化剤としては通常のカルボン酸の酸クロ化反応に使用される、塩化チオニル、塩化ホスホリル、オキシ塩化リン、五塩化リン等が使用できる。

【0021】

ジクロリド誘導体を合成する方法としては、ジカルボン酸誘導体と上記ハロゲン化剤を溶媒中で反応させるか、過剰のハロゲン化剤中で反応を行った後、過剰分を留去する方法で合成できる。反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン等が使用できる。

【0022】

これらのハロゲン化剤の使用量は、溶媒中で反応させる場合は、ジカルボン酸誘導体1モルに対して、1.5～3.0モルが好ましく、2.0～2.5モルがより好ましい。また、ハロゲン化剤中で反応させる場合は、4.0～50モルが好ましく、5.0～20モルがより好ましい。反応温度は、-10～70℃が好ましく、0～20℃がより好ましい。

【0023】

ジクロリド誘導体とジアミン類との反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下あるいは非存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。脱ハロゲン化水素剤としては、通常、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が使用される。また、有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が使用できる。反応温度は、-10～30℃が好ましく、0～20℃がより好ましい。

## 【0024】

ここで、一般式(I)において、Uで表される4価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成する、2個のヒドロキシ基がそれぞれアミンのオルト位に位置した構造を有するジアミンの残基であり、4価の芳香族基が好ましく、炭素原子数としては6~40のものが好ましく、炭素原子数6~40の4価の芳香族基がより好ましい。さらに、4価の芳香族基としては、4個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

## 【0025】

このようなジアミン類としては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0026】

また、前記ポリアミドの式において、Wで表される2価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成する、ジアミンの残基であり、前記-U(OH)<sub>2</sub>-を形成するジアミンとは異なる構造の残基であり、2価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数としては4~40のものが好ましく、炭素原子数4~40の2価の芳香族基がより好ましい。

## 【0027】

このようなジアミン類としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物、他にもシリコン基の入ったジアミンとして、LP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C及びX-22-161E(いずれも信越化学工業株式会社製、商品名)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いる。

## 【0028】

また一般式(I)において、Vで表される2価の有機基とは、ジアミンと反応してポリアミド構造を形成する、ジカルボン酸の残基であり、2価の芳香族基が好ましく、炭素原子数としては6~40のものが好ましく、炭素原子数6~40の2価の芳香族基がより好ましい。2価の芳香族基としては、2個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

## 【0029】

このようなジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-プロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられる。これらの化合物を、単独

で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0030】

本発明に使用される(b)成分である光により酸を発生する化合物は、感光剤であり、光照射により酸を発生させ、照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。その種類としては、o-キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、o-キノンジアジド化合物が、感度の点で好ましいものとして挙げられる。

o-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。

#### 【0031】

前記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

#### 【0032】

前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノ-、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b,5,9b,10-テトラヒドロ-1,3,6,8-テトラヒドロキシ-5,10-ジメチルインデノ[2,1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

#### 【0033】

また、前記アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが使用できる。

#### 【0034】

また、ヒドロキシ化合物及びアミノ化合物に対するo-キノンジアジドスルホニルクロリドの当量比は、0.5~1になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は、0.95/1~1/0.95の範囲である。好ましい反応温度は0~40℃、好ましい反応時間は1~10時間である。

#### 【0035】

反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。

脱塩酸剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがあげられる。

## 【0036】

本発明の感光性重合体組成物において、(b)成分の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して5~100重量部が好ましく、8~40重量部がより好ましい。

## 【0037】

本発明に使用される(c)成分は、分子内に2個以上のフェノール性水酸基と、2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基を有すると共に、フルオロアルキル基を有する特定の化合物である。(c)成分の使用により、アルカリ水溶液で現像する際に露光部の溶解速度が増加し感度が上がり、また、パターン形成後の膜の硬化時に、パターンの変形を防ぐことができる。

ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシロキシメチル基の中では、特にヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基が好ましい。

## 【0038】

前記一般式(II)で示される(c)成分としては、2,2-ビス[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ビス(エトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ビス(プロポキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ビス(アセトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、3,3-ビス[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]パーフルオロペンタン、3,3-ビス[3,5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]パーフルオロペンタン等が挙げられる。

## 【0039】

これらの中で、特に2,2-ビス[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンは、感度向上の効果及びプリベーク後の膜の溶解性の面で、最も好ましいものとして挙げられる。

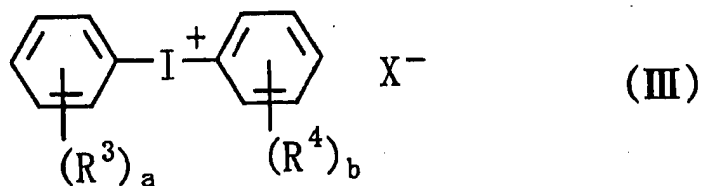
本発明の感光性重合体組成物において、(c)成分の配合量は、現像時間と、未露光部残膜率の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して1~30重量部が好ましく、5~20重量部がより好ましい。

## 【0040】

本発明において、必要に応じ使用される(d)成分は、ジアリールヨードニウム塩化合物であり、(a)成分のアルカリ水溶液に対する溶解性を低下させる。

(d)成分としては、一般式(III)

## 【化5】



(式中、X<sup>-</sup>は対陰イオンを示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々独立にアルキル基又はアルケニル基を示し、a及びbは各々独立に0~5の整数である。)で表されるジアリールヨードニウム塩化合物がその効果が高く好ましい。

## 【0041】

前記X-で示される陰イオンとしては、硝酸イオン、4弗化硼素イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、チオシアン酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等が挙げられる。

## 【0042】

一般式(III)で示される化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨードイト等が挙げられる。

## 【0043】

これらの中で、ジフェニルヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート及びジフェニルヨードニウム-8-アニリノナフタレン-1-スルホナートが、効果が高く好ましいものとして挙げられる。

## 【0044】

(d)成分の配合量は、感度と、現像時間の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して0.01~15重量部が好ましく、0.01~10重量部がより好ましく、0.05~7重量部がさらに好ましく、0.1~5重量部が特に好ましい。

本発明の感光性重合体組成物は、前記(a)成分、(b)成分、(c)成分、及び、必要に応じて(d)成分を溶剤に溶解して得ることができる。

## 【0045】

溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が好ましく、これらを単独で又は2種以上併用して用いられる。

## 【0046】

また、塗布性向上のため、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶剤を併用することができる。

溶剤の量は特に制限はないが、一般に組成物中溶剤の量が20~90重量%となるように調整される。

## 【0047】

本発明の感光性重合体組成物は、さらに必要に応じて接着助剤として、有機シラン化合物、アルミキレート化合物等を含むことができる。

有機シラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

## 【0048】

本発明の感光性重合体組成物は、支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を経て、ポリオキサゾールのパターンとすることができ

る。  
支持基板上に塗布し乾燥する工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体(例えばTiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等)、窒化ケイ素などの支持基板上に、この感光性重合体組成物を、スピンナーなどを用いて回転塗布後、ホットプレート、オープンなどを用いて乾燥する。

## 【0049】

次いで、露光工程では、支持基板上で被膜となった感光性重合体組成物に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。

現像工程では、露光部を現像液で除去することによりレリーフパターンが得られる。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が好ましいものとして挙げられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1～10重量%とされることが好ましい。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらは、それぞれ現像液100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で配合することができる。

#### 【0050】

ついで、加熱処理工程では、得られたパターンに好ましくは150～450℃の加熱処理をすることにより、オキサゾール環や他の官能基を有する耐熱性のポリベンゾオキサゾールのパターンになる。

#### 【0051】

本発明の感光性重合体組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。

本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

#### 【0052】

本発明の、半導体装置製造工程の一例を以下に説明する。

図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層が形成されている。前記半導体基板上にスピコート法等で層間絶縁膜としてのポリイミド樹脂等の膜4が形成される(工程(a))

#### 【0053】

次に塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられている(工程(b))。

前記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがあげられている。ついで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(工程(c))。

#### 【0054】

さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電氣的接続が完全に行われる(工程(d))。

3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

#### 【0055】

次に表面保護膜8が形成される。この図の例では、この表面保護膜を前記感光性重合体組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してレリーフパターンを形成し、加熱してポリベンゾオキサゾール膜のパターンとする。このポリベンゾオキサゾール膜は、導体層を外部からの応力、α線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。

なお、上記例において、層間絶縁膜を本発明の感光性重合体組成物を用いて形成することも可能である。

#### 【実施例】

## 【0056】

以下、本発明を実施例により説明する。

## 合成例1

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル23.2g(0.09モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)130gを仕込み、攪拌溶解した後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル22.5g(0.189モル)を、反応温度を10℃以下に保持しながら滴下し、滴下後10℃付近で30分間攪拌して、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液( $\alpha$ )を得た。

## 【0057】

次いで、攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、NMP155gを仕込み、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン36.6g(0.10モル)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン29.9g(0.378モル)を添加した。この溶液を冷却し、温度を0~10℃に保ちながら、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液( $\alpha$ )を30分間かけて滴下した後、室温付近で30分間攪拌した。この溶液に、塩化シクロプロピルカルボニル2.1g(0.02モル)を、室温下、5分間かけて滴下し、さらに室温付近で30分間攪拌した。

## 【0058】

反応液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、50℃で24時間減圧乾燥してポリヒドロキシアミド(P-1)55gを得た。得られたポリマの重量平均分子量は25,200であり、<sup>1</sup>H-NMRから算出したポリマ末端のシクロプロピルカルボニル基の割合は、86%であった。

## 【0059】

## 合成例2

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル20.7g(0.09モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)117gを仕込み、攪拌溶解した後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル20.0g(0.168モル)を、反応温度を10℃以下に保持しながら滴下し、滴下後10℃付近で30分間攪拌して、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液( $\beta$ )を得た。

## 【0060】

次いで、攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、NMP154gを仕込み、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン35.2g(0.096モル)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン26.6g(0.336モル)を添加した。この溶液を冷却し、温度を0~10℃に保ちながら、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液( $\beta$ )を30分間かけて滴下した後、室温付近で30分間攪拌した。この溶液に、塩化シクロプロピルカルボニル3.3g(0.032モル)を、室温下、5分間かけて滴下し、さらに室温付近で30分間攪拌した。

## 【0061】

反応液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、50℃で24時間減圧乾燥してポリヒドロキシアミド(P-2)55gを得た。得られたポリマの重量平均分子量は17,300であり、<sup>1</sup>H-NMRから算出したポリマ末端のシクロプロピルカルボニル基とアミノ基の割合は、91%であった。

## 【0062】

## 合成例3

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル24.8g(0.096モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)140gを仕込み、攪拌溶解した後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル24.

0 g (0.202 モル) を、反応温度を 10℃以下に保持しながら滴下し、滴下後 10℃付近で 30 分間攪拌して、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液 ( $\gamma$ ) を得た。

#### 【0063】

次いで、攪拌機及び温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、NMP 130 g を仕込み、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 29.3 g (0.080 モル)、m-アミノフェノール 3.5 g (0.032 モル) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 31.9 g (0.403 モル) を添加した。この溶液を冷却し、温度を 0~10℃に保ちながら、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液 ( $\gamma$ ) を 30 分間かけて滴下した後、室温付近で 30 分間攪拌した。

#### 【0064】

反応液を 4 リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、50℃で 24 時間減圧乾燥してポリヒドロキシアミド (P-3) 52 g を得た。得られたポリマの重量平均分子量は 16,700 であった。また、<sup>1</sup>H-NMR からアミノ基末端に由来する芳香族部分のピークは全く確認できなかったことより、ポリマ末端にほぼ定量的に m-アミノフェノールが置換したポリマが生成していると推測した。

#### 【0065】

##### 合成例 4

攪拌機及び温度計を備えた 0.3 リットルのフラスコ中に、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン 10 g (0.034 モル)、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロリド 26.7 g (0.099 モル) とジオキサン 135 g を仕込み、攪拌溶解した。フラスコを冷却し、トリエチルアミン 10.2 g (0.101 モル)、ジオキサン 10.2 g の混合物を、反応温度を 20℃以下に保ちながら滴下した。滴下後、反応温度を室温にして、1 時間攪拌した。反応液を 1 リットルの 0.1% 塩酸水溶液に投入し、析出物を回収、洗浄した後、40℃で 24 時間減圧乾燥してナフトキノンジアジドスルホニルエステル (A) 30 g を得た。このものを、HPLC で測定した時のトリエステル体の含有割合は、91.8% であった。

#### 【0066】

##### 実施例 1

合成例 1 で得られた P-1 20.0 g、合成例 4 で得られたナフトキノンジアジドエステル (A) 3.0 g、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 1.0 g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0.6 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 32 g に攪拌溶解した。この溶液を 3  $\mu$ m 孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

#### 【0067】

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上 120℃で 3 分間加熱乾燥を行い、12.0  $\mu$ m の塗膜を得た。この塗膜に、露光機として i 線ステッパ (Canon 社製) を用い、レティクルを介し、10 mJ/cm<sup>2</sup> の露光量の刻みで、100~810 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲で露光量を変え露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量% 水溶液を現像液とし 90 秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は 280 mJ/cm<sup>2</sup> と判断され、この露光量で 3 ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は 81% であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 350℃で 1 時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形はみられなかった。

#### 【0068】



## 実施例 2

実施例 1 の、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの替わりに、2, 2-ビス [3, 5-ビス (メトキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを使用する以外は同様な操作を行い、感光性重合体組成物を得た。

## 【0069】

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上 120℃で3分間加熱乾燥を行い、11.7  $\mu\text{m}$  の塗膜を得た。この塗膜に、露光機として i 線ステッパ (Canon 社製) を用い、レティクルを介し、10 mJ/cm<sup>2</sup> の露光量の刻みで、100~810 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲で露光量を変え露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量%水溶液を現像液とし 110 秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は 280 mJ/cm<sup>2</sup> と判断され、この露光量で 3 ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は 80% であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 350℃で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形はみられなかった。

## 【0070】

## 実施例 3

合成例 2 で得られた P-2 20.0 g、合成例 4 で得られたナフトキノンジアジドエステル (A) 2.0 g、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 2.0 g、ジフェニルヨードニウムニトラート 0.36 g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0.6 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 30 g に攪拌溶解した。この溶液を 3  $\mu\text{m}$  孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

## 【0071】

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上 120℃で3分間加熱乾燥を行い、11.9  $\mu\text{m}$  の塗膜を得た。この塗膜に、露光機として i 線ステッパ (Canon 社製) を用い、レティクルを介し、10 mJ/cm<sup>2</sup> の露光量の刻みで、100~810 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲で露光量を変え露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量%水溶液を現像液とし 90 秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は 260 mJ/cm<sup>2</sup> と判断され、この露光量で 3 ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は 80% であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 350℃で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形はみられなかった。

## 【0072】

## 実施例 4

合成例 3 で得られた P-3 20.0 g、合成例 4 で得られたナフトキノンジアジドエステル (A) 2.0 g、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 2.0 g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0.6 g、ジフェニルヨードニウムニトラート 0.46 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 30 g に攪拌溶解した。この溶液を 3  $\mu\text{m}$  孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

## 【0073】

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上 120℃で3分間加熱乾燥を行い、12.1  $\mu\text{m}$  の塗膜を得た。この塗膜に、露光機として i 線ステッパ (Canon 社製) を用い、レティクルを介し、10 mJ/cm<sup>2</sup> の露光量の刻みで、100~810 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲で露光量を変え露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 重量%水溶液を現像液とし

100秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は $230\text{ mJ}/\text{cm}^2$ と判断され、この露光量で3ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は79%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 $350^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形はみられなかった。

#### 【0074】

##### 比較例1

2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを除いた以外は、実施例1と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上 $120^\circ\text{C}$ で3分間加熱乾燥を行い、 $11.9\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量の刻みで、 $100\sim 810\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で露光量を変え露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし130秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は $350\text{ mJ}/\text{cm}^2$ と判断され、この露光量で3ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は79%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 $350^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理したところ、金属顕微鏡の観察によりパターンの変形がみられ、開口していた $7\text{ }\mu\text{m}$ (正方形パターン)以下のパターンが塞がっていた。

#### 【0075】

##### 比較例2

2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを除き、ジフェニルヨードニウムニトラートを0.1gに変更した以外は、実施例3と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

#### 【0076】

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上 $120^\circ\text{C}$ で3分間加熱乾燥を行い、 $12.0\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量の刻みで、 $100\sim 810\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で露光量を変え露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし90秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は $330\text{ mJ}/\text{cm}^2$ と判断され、この露光量で3ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は80%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下 $350^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理したところ、金属顕微鏡の観察によりパターンの変形がみられ、開口していた $8\text{ }\mu\text{m}$ (正方形パターン)以下のパターンが塞がっていた。

#### 【0077】

##### 比較例3

2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンを除き、ジフェニルヨードニウムニトラートを0.16gに変更した以外は、実施例4と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

#### 【0078】

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上 $120^\circ\text{C}$ で3分間加熱乾燥を行い、 $11.9\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ(Canon社製)を用い、レティクルを介し、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量の刻みで、 $100\sim 810\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で露光量を変え露光をした

。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし100秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は $320\text{ mJ}/\text{cm}^2$ と判断され、この露光量で3ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は78%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、金属顕微鏡の観察によりパターンの変形がみられ、開口していた $8\text{ }\mu\text{m}$ （正方形パターン）以下のパターンが塞がっていた。

#### 【0079】

##### 比較例4

2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの代わりに、2, 2-ビス [3, 5-ビス (ヒドロキシメチル) -4-ヒドロキシフェニル] プロパンを使用した以外は、実施例1と同様の組成、配合量、手順により感光性重合体組成物を得た。

#### 【0080】

得られた感光性重合体組成物をスピナーによりシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上120℃で3分間加熱乾燥を行い、 $11.8\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜に、露光機としてi線ステッパ（Canon社製）を用い、レティクルを介し、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量の刻みで、 $100\sim 810\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で露光量を変え露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし80秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は $320\text{ mJ}/\text{cm}^2$ と判断され、感度はあまり高くなかった。この露光量で3ミクロンの寸法まで良好な形状のパターンが形成された。また、未露光部の残膜率は80%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好な形状のポリベンズオキサゾール膜のパターンが得られ、硬化によるパターンの変形はみられなかった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0081】

【図1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

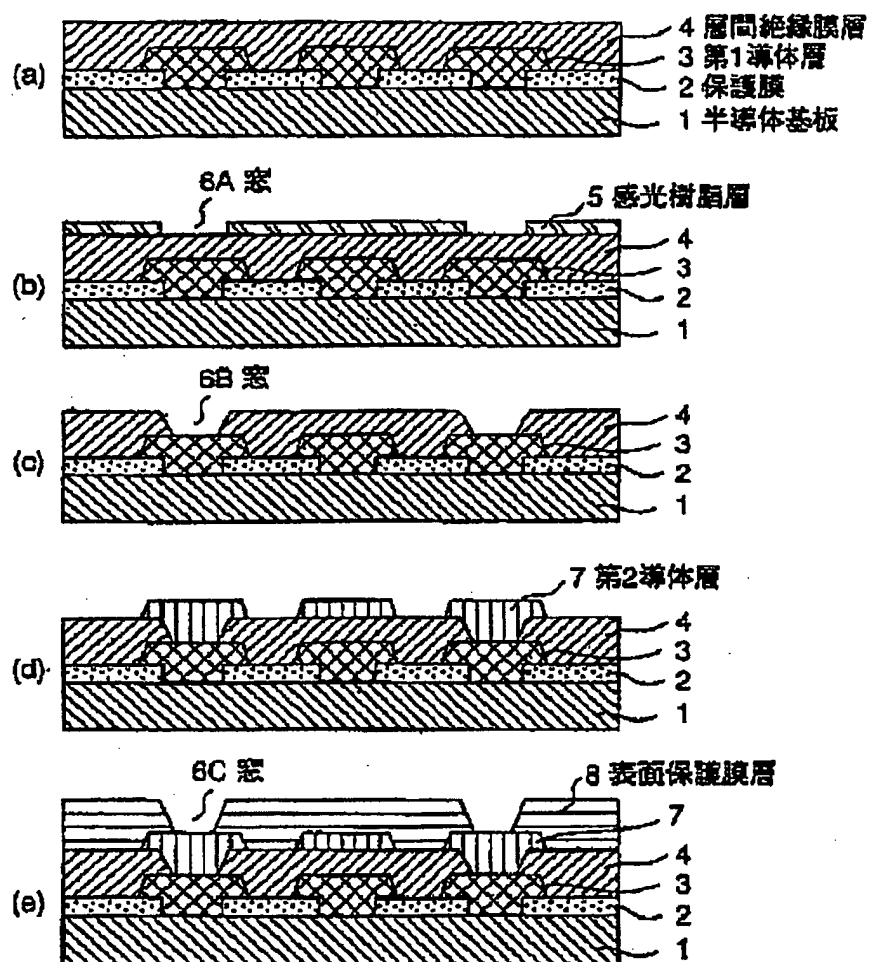
#### 【符号の説明】

#### 【0082】

1…半導体基板、 2…保護膜、 3…第1導体層、 4…層間絶縁膜層  
5…感光樹脂層、 6A、6B、6C…窓、 7…第2導体層、 8…表面保護膜層。

【書類名】 図面  
【図1】

図 1



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

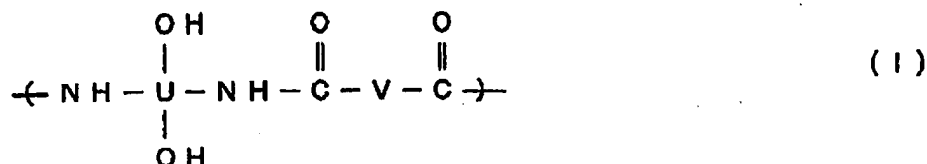
## 【課題】

本発明は、感度が高く、パターンの形状や未露光部の残膜率も良好なポジ型の感光性重合体組成物、該組成物により、解像度が高く、良好な形状のパターンが得られるパターンの製造法、該パターンを有する信頼性の高い電子部品を提供する。

## 【解決手段】

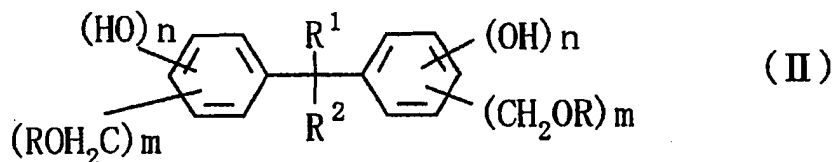
(a) 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するアルカリ水溶液可溶性のポリアミド、(b) 光により酸を発生する化合物、並びに、(c) 一般式 (II)

【化 2】



(式中、nとmは1か2の整数であり、Rは水素、アルキル基、アシル基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は各々独立に炭素数1～3のフルオロアルキル基を示す。) で表される化合物を含有してなる、感光性重合体組成物、パターンの製造法及び電子部品。

【選択図】 図1

特願2004-006715

出願人履歴情報

識別番号 [398008295]

1. 変更年月日 2003年 7月31日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区小石川一丁目4番1号

氏 名 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社